

## 明 細 書

基板およびその製造方法

### 5 技術分野

本発明は、配線基板に用いられる基板およびその製造方法に関し、特に、ベース基板に金属板を用いた基板およびその製造方法に関する。

### 10 背景技術

電子機器の配線基板には、例えば、エポキシ樹脂などを用いた樹脂基板や、セラミック基板、金属ベース基板などが用いられる。金属ベース基板は、樹脂基板やセラミック基板に比べて、強度が高く、機械加工性に優れ、所望の形状を付与しやすいという利点がある。

15 金属板は導電性を有するので、ベース基板に金属板を用いる金属ベース基板では、配線パターンは、金属板の表面上に形成された絶縁膜の上に設けられる。金属板の表面に形成される絶縁膜としては、例えばポリイミド膜やポリアミド膜などの有機絶縁膜が挙げられる（例えば特開平6-104542号公報）。

20 しかしながら、ポリイミド膜やポリアミド膜は耐熱性が低い（例えば耐熱温度350℃）ので、これらの有機絶縁膜が表面に形成された金属ベース配線基板は、用途や加工温度が制限されてしまう。具体的には、例えば、自動車の制御用基板などに用いる場合、500℃以上の耐熱性が求められることがあり、このような場合には上

記有機絶縁膜を有する金属ベース配線基板を適用することができない。また、上記有機絶縁膜を有する配線基板は、金属板に絶縁膜を形成した後にプレス加工できない。

酸化アルミや酸化ケイ素で形成された無機絶縁膜は耐熱性に優れるが、これらの膜は、通常、スパッタリング法を用いて形成され、成膜に長時間要する。具体的には、例えば、スパッタリング法を用いて膜厚  $0.3 \mu\text{m}$  以上の膜をベース基板表面上に形成するには、10 時間以上の成膜時間が必要である。従って、このような成膜方法は、工業上、実用的でない。

## 発明の開示

本発明は上記諸点に鑑みてなされたものであり、工業上、実用的な効率で製造できる、金属板の表面上に絶縁性に優れた無機膜が形成された基板を提供することを目的とする。

本発明の基板は、金属板と、前記金属板の表面上に形成された、針状アルミナ粒子および粒状粒子を含む絶縁膜とを有し、これにより上記の課題が解決される。

前記粒状粒子は、シリカ粒子、 $\text{MgO}$  粒子、および  $\text{TiO}_2$  粒子のうちの少なくとも 1 つを含んでもよい。

ある好ましい実施形態では、前記粒状粒子はシリカ粒子を含む。前記針状アルミナ粒子のアスペクト比は 6 以上 15 以下の範囲にあることが好ましい。

前記針状アルミナ粒子の長軸は  $70 \text{ nm}$  以上  $300 \text{ nm}$  以下の範囲にあることが好ましい。

前記粒状粒子の平均粒径は 5 nm 以上 80 nm 以下の範囲にあることが好ましい。

前記絶縁膜は、前記針状アルミナ粒子を 0.3 質量% 以上 80 質量% 以下含むことが好ましい。

5 前記絶縁膜の厚さは、0.3  $\mu$ m 以上 3.5  $\mu$ m 以下の範囲内にあることが好ましい。

前記絶縁膜の表面粗さは、0.3  $\mu$ m 以下であることが好ましい。

前記金属板は、Cu、Fe-Ni-Cr 合金、Fe-Cr 合金、Fe-Ni 合金、Fe、または、Al で形成されていてもよい。

10 前記金属板は、0.05 mm 以上 0.5 mm 以下の範囲の厚さを有することが好ましい。

ある好ましい実施形態では、配線基板は、上記基板と、前記基板の前記絶縁膜の表面上に形成された配線パターンとを備える。

15 本発明の基板の製造方法は、針状アルミナ粒子および粒状粒子を含む分散液を調製する工程と、金属板に前記分散液を付与する工程と、前記分散液が付与された前記金属板を乾燥させる工程と、前記乾燥工程の後に、前記金属板を焼成することによって、前記金属板の表面上に絶縁膜を得る工程とを包含し、これにより上記の課題が解決される。

20 前記分散液を付与する工程は塗布法によって行われることが好ましい。具体的には、例えば、分散液に金属板を浸漬した後、金属板を引き上げることによって金属板の上に絶縁膜を形成する方法（ディップコート）を用いることができる。

前記分散液のPHは3.5以上5.5以下の範囲に調整されていることが好ましい。

前記分散液は、蟻酸および酢酸、これらの塩、ならびにアンモニアのうちの少なくとも1つを含んでいてもよい。

5 前記分散液において、前記針状アルミナ粒子および前記粒状粒子の合計の濃度は、2質量%以上から6質量%以下の範囲にあることが好ましい。

ある好ましい実施形態では、前記粒状粒子はシリカ粒子を含む。

10 前記針状アルミナ粒子のアスペクト比は6以上15以下の範囲にあることが好ましい。

前記粒状粒子の平均粒径は5nm以上80nm以下の範囲にあることが好ましい。

前記絶縁膜は、前記針状アルミナ粒子を0.3質量%以上80質量%以下含むことが好ましい。

15 本発明によると、針状アルミナ粒子および粒状粒子を用いて金属ベース基板上に絶縁膜を形成することにより、工業上、実用的な効率で、金属板の表面上に絶縁性に優れた無機膜が形成された基板を製造できる。

## 20 図面の簡単な説明

図1(a)は本発明による実施例の基板の絶縁膜表面の顕微鏡(SEM)写真であり、図1(b)は図1(a)に示された構造の模式図である。

図 2 は、シリカ粒子のみによって形成された絶縁膜の表面の顕微鏡（SEM）写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

5        上述したように、従来、工業上実用的な製造方法を用いて、無機絶縁膜を金属板表面上に形成することができなかった。本発明者は、絶縁膜の材料に微細な無機粒子を用い、金属板表面上に無機絶縁膜を形成する方法を検討した。しかしながら、単純に、粒子を用いて絶縁膜を形成しただけでは、絶縁膜にピンホールが形成されてしま  
10        うため、高い絶縁性を有する無機膜が得られない。鋭意研究の結果、針状アルミナ粒子と粒状粒子とを組み合わせることで絶縁膜を形成すれば、ピンホールのない、高い絶縁性を有する無機膜が得られることを見出し、本発明に至った。

15        本発明の実施形態による基板は、金属板と、金属板の表面上に形成された、針状アルミナ粒子および粒状粒子を含む絶縁膜とを有する。ここで、針状アルミナ粒子は、長軸と短軸とを有し、針のように細長い形状を有する粒子である。粒状粒子は、針状粒子や鱗片状粒子を含まず、例えば球状粒子や不定形粒子を含む。

20        本発明による実施例の基板の絶縁膜表面の顕微鏡（SEM）写真を図 1（a）に示し、その構造を模式的に示す図を図 1（b）に示す。

      この絶縁膜は、針状アルミナ粒子（長軸 100 nm、アスペクト比 10）と、粒状粒子としてシリカ粒子（球状粒子、平均粒径 3

0 nm) 4 とを含んでいる。この絶縁膜は、針状アルミナ粒子とシリカ粒子とを 7 : 3 の質量比で含むように設定されている。

図 1 (a) および図 1 (b) に示すように、針状アルミナ粒子によって形成される網目構造の中にシリカ粒子が入り込み、隙間の少ない緻密な構造が形成されていることが分かる。また、絶縁膜中において、針状アルミナ粒子およびシリカ粒子はいずれも均一に分散しており、絶縁膜内のほぼ全体に亘って、上記隙間の少ない緻密な構造が形成されていることが分かる。この基板の絶縁膜は、物理的特性に優れている。具体的には、例えば、基板を折り曲げても金属板から絶縁膜が剥離しにくく、また、耐食性および絶縁性に優れている。また、絶縁膜の材料に粒子を用いているので、粒子分散液を用いて成膜可能であるため、工業的に量産可能である。また、製造方法が容易である。なお、製造方法については後で詳細に説明する。

比較のために、針状アルミナ粒子を含まず、シリカ粒子（球状粒子、平均粒径 30 nm）のみによって形成された絶縁膜の表面の顕微鏡（SEM）写真を図 2 に示す。絶縁膜が針状アルミナ粒子を含まず、粒状粒子のみによって形成されている場合、図 2 に示すように、局所的に粒子が抜け落ちたような空隙が形成される。この結果得られる絶縁膜にはピンホールが形成され、十分な絶縁性および耐食性が得られない。

なお、図示しないが、針状アルミナ粒子のみによって形成した絶縁膜表面を SEM 観察した結果、針状アルミナ粒子の間に隙間が形成されることがわかった。この結果得られる絶縁膜には多数のピン

ホールが形成され、基板との密着性が悪く、十分な絶縁性および耐食性が得られない。

上述したように、針状アルミナ粒子と粒状粒子とを組み合わせれば、針状アルミナ粒子と粒状粒子とによって形成される緻密で均一な微細構造により、絶縁性およびその他の物理的特性に優れた無機膜が得られることが分かる。

粒状粒子は、上述したシリカ粒子以外に、例えば、 $MgO$ 粒子、または $TiO_2$ 粒子であってもよいし、あるいは、これらを混合して用いることもできる。

針状アルミナ粒子のアスペクト比を調整すれば、針状アルミナ粒子および粒状粒子を絶縁膜のほぼ全面に均一に分散できるので、上述したように針状アルミナ粒子と粒状粒子とによって絶縁膜内のほぼ全体に亘って隙間の少ない緻密な構造を形成できる。具体的には、針状アルミナ粒子のアスペクト比（長軸と短軸との比）は、6以上15以下の範囲内にあることが好ましい。アスペクト比が6未満では、絶縁膜の一部で粒子同士が凝集してしまうという問題が発生する場合があります、15を超えると、針状アルミナ粒子と粒状粒子とが互いに分離してしまうという問題が発生する場合がある。

針状アルミナ粒子のアスペクト比だけでなく、針状アルミナ粒子の長軸のサイズや粒状粒子の平均粒径も、絶縁膜内に形成される微細構造に影響を与える。上述したように針状アルミナ粒子と粒状粒子とによって絶縁膜内のほぼ全体に亘って隙間の少ない緻密な構造を形成するには、具体的には、針状アルミナ粒子の長軸が70 nm以上300 nm以下の範囲にあることが好ましい。長軸のサイズが

70 nm未満では、粒子同士が凝集するという問題が発生する場合がある。長軸のサイズが300 nmを超えると、粒子間に大きな隙間が形成されて、絶縁膜にピンホールが形成されるという問題が発生する場合がある。また、粒状粒子の平均粒径は、5 nm以上80 nm以下の範囲にあることが好ましい。平均粒径が5 nm未満では、針状アルミナ粒子同士が凝集し、針状アルミナ粒子と粒状粒子とが互いに分離するという問題が発生する場合があり、80 nmを超えると、粒子間に大きな隙間が形成されて、絶縁膜にピンホールが形成されるという問題が発生する場合がある。

また、絶縁膜に含まれる針状アルミナ粒子と粒状粒子の含有比率も絶縁膜内に形成される微細構造に影響を与える。上述したように針状アルミナ粒子と粒状粒子とによって絶縁膜内のほぼ全体に亘って隙間の少ない緻密な構造を形成するには、具体的には、絶縁膜に含まれる針状アルミナ粒子は、0.3質量%以上80質量%以下の範囲内にあることが好ましい。針状アルミナ粒子の含有量が80質量%を超えると、針状アルミナ粒子同士が凝集し、針状アルミナ粒子の間に空隙が形成されてしまうことがある。一方、針状アルミナ粒子の含有量が0.3質量%未満では、針状アルミナ粒子を添加した効果が発されず、粒状粒子同士が凝集して粒状粒子の間に空隙が形成されてしまうことがある。

金属板には、機械加工によって容易に形状を付与できるように、膜厚が0.05 mm以上0.5 mm以下の範囲内にあるものが好適に用いられる。金属板には、具体的には、例えば、Fe-Ni-Cr合金またはFe-Cr合金などで形成されるステンレス板が用い

られる。ステンレス板は、特に、切断面の耐腐食性に優れるという性質を有している。あるいは、金属板は、Fe-Ni合金、Fe、Al、またはCuで形成されていてもよい。Al板を用いれば、例えば軽量であるという利点がある。また、Cu板を用いれば、例えば熱伝導性に優れる利点がある。

絶縁膜の厚さは、絶縁膜の耐電圧性を考慮すると $0.3\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは、 $1.0\mu\text{m}$ 以上である。膜厚の上限値は典型的には $3.5\mu\text{m}$ である。

本実施形態の基板では、例えば膜厚 $1\mu\text{m}$ の絶縁膜を金属板に形成した場合に、金属板の表面粗さと同程度（例えば $0.3\mu\text{m}$ 以下）にすることができる。

次に、本発明の実施形態による基板の製造方法を説明する。以下の説明では、粒状粒子にシリカ粒子を用いた場合を例示する。

本発明の実施形態による基板の製造方法は、（a）針状アルミナ粒子およびシリカ粒子を含む分散液を調製する工程と、（b）金属板に分散液を付与する工程と、（c）分散液が付与された金属板を乾燥させる工程と、（d）乾燥工程の後に金属板を焼成する工程とを包含する。

この製造方法では、粒子を含む分散液を用いるので、例えば、スパッタリング法を用いる場合よりも高い効率で、金属板の表面上に被膜が形成された基板を製造することができる。また、製造が簡便で製造コストが低い。分散液としては、例えば、水に針状アルミナ粒子およびシリカ粒子を分散させた分散液を用いることができる。

分散液中の針状アルミナ粒子とシリカ粒子との含有比率は、絶縁膜中の針状アルミナ粒子の含有率が0.3質量%以上80質量%以下の範囲内になるように設定されていることが好ましい。上述した緻密な微細構造を膜全体に亘って均一に形成でき、絶縁膜にピンホールが形成されるのを抑制できるからである。

さらに、分散液は、針状アルミナ粒子およびシリカ粒子の合計の濃度を2質量%以上から6質量%以下の範囲に設定することが好ましい。この濃度に設定すると、針状アルミナ粒子およびシリカ粒子を良好な状態で分散できるので、表面凹凸の小さい平坦な絶縁膜を形成できる。

また、分散液中の粒子の分散を安定にするために、分散液のPHを3.5以上5.5以下の範囲に設定することが好ましい。分散液のPHは、例えば、蟻酸および酢酸、これらの塩、ならびにアンモニアのうちの少なくとも1つによって調整される。さらに、針状アルミナ粒子およびシリカ粒子を溶液中により均一に分散させるために、必要に応じて、分散剤を添加してもよい。分散剤としては例えばヘキサメタリン酸ナトリウムを用いることができ、分散液に対する濃度が0.1質量%程度になるように添加する。

分散液において粒子が均一に分散しているか否かは、例えば、分散液の透過率の時間変化を観察することにより判断される。具体的には、例えば、攪拌直後の分散液と、攪拌後0.5から1時間経過時の分散液との間で、透過率の変化が目視で確認されない場合、分散液中に粒子が均一に分散していると判断される。本実施形態の製造方法では、粒子が均一に分散した分散液を用いた場合、表面凹凸

の小さい平坦な絶縁膜（例えば表面粗さ  $0.3 \mu\text{m}$  以下）が得られる。

金属板に分散液を付与する工程（b）は、塗布法によって行われることが好ましい。製造が簡便で、工業上、実用的だからである。

5 具体的には、例えば、ディップコート法が用いられる。ディップコート法では、分散液に金属ベース板を浸漬した後、金属ベース板を引き上げる速度を調整することによって、得られる絶縁膜の厚さを制御することができる。具体的には、引き上げ速度を速くすると、絶縁膜の厚さを大きくできる。

10 乾燥工程（c）は例えば  $80^{\circ}\text{C}$  以上  $120^{\circ}\text{C}$  以下の範囲の温度条件の下で行われる。また、焼成工程（d）は、 $450^{\circ}\text{C}$  以上  $750^{\circ}\text{C}$  以下の範囲の温度条件の下で行われる。

以下、本発明の実施例および比較例を説明する。

（実施例 1）

15 以下に説明する方法により、実施例 1 の基板を作製した。

針状アルミナ粒子（長軸  $100 \text{ nm}$ 、アスペクト比 10）およびシリカ粒子（球状粒子、平均粒径  $20 \text{ nm}$ ）の合計濃度が 5 質量％である水溶液を準備した。この水溶液に酢酸を添加して PH を 4.5 に調整し、分散液を調製した。なお、針状アルミナ粒子とシリカ

20 粒子との質量比率は、3 : 7 とした。

Fe と Cr との合金で形成された金属板（サイズ  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ ）を準備した。この金属板の表面粗さ Ra は  $0.3 \mu\text{m}$  であった。液温を  $30^{\circ}\text{C}$  に設定した上記分散液に、金属板を 60 秒間浸漬させて、分散液中から金属板を引き上げた（ディップ

コート法)。金属板を浸漬させてから引き上げるまでの間、分散液を攪拌し続けた。引き上げ速度は0.3 m/分とした。

分散液が塗布された金属板を乾燥機に入れて100℃に加熱し、乾燥させた。このときの膜厚は1.2 μmであった。乾燥は、金属板に温風をあてて、温度100℃、乾燥時間1時間で行った。乾燥後、大気中で焼成させることにより、焼成温度550℃、焼成時間5分で焼成した。この焼成条件により、絶縁膜は十分に焼成された。なお、焼成条件は、金属板の絶縁膜の硬度が一定値に達することを基準として設定した。ここでは、焼成時間を5分に設定して、50℃ずつ異なる温度でそれぞれ焼成したサンプルの硬度を測定し、焼成温度の差が50℃の2つのサンプルの硬度の差が2%以下となった場合に十分焼成されたと判断した。また、硬度は微小硬度計を用いて測定した。

以上により、膜厚1.0 μmの絶縁膜を得た。絶縁膜中のアルミナの含有量は31質量%であった。なお、絶縁膜中のアルミナの含有量はEPMAを用いて評価した。

#### (実施例2)

以下に説明する方法により、実施例2の基板を作製した。

針状アルミナ粒子(長軸100 nm、アスペクト比10)およびシリカ粒子(球状粒子、平均粒径20 nm)の合計濃度が5質量%である水溶液を準備した。この水溶液に酢酸を添加してPHを4.6に調整し、分散液を調製した。なお、針状アルミナ粒子とシリカ粒子との質量比率は、1:9とした。

実施例 1 と同じ金属板を準備した。実施例 1 に記載したのと同じ方法を用いて、金属板の表面に絶縁膜を形成した。なお、分散液の液温は 30℃に設定し、この分散液に、金属板を 60 秒間浸漬させて、引き上げ速度 0.3 m/分で分散液中から金属板を引き上げた。この後、実施例 1 と同じ条件で乾燥させて厚さ 0.9 μm の絶縁膜を形成し、さらに焼成を行った。焼成工程の条件も実施例 1 と同様とした。

以上により、膜厚 0.7 μm の絶縁膜を得た。絶縁膜中のアルミナの含有量は 10 質量%であった。

#### (実施例 3)

以下に説明する方法により、実施例 3 の基板を作製した。

針状アルミナ粒子（長軸 80 nm、アスペクト比 7）およびシリカ粒子（球状粒子、平均粒径 30 nm）の合計濃度が 3 質量%である水溶液を準備した。この水溶液に酢酸を添加して PH を 4.7 に調整し、分散液を調製した。なお、針状アルミナ粒子とシリカ粒子との質量比率は、7 : 3 とした。

Fe と Ni との合金で形成された金属板（サイズ 50 mm × 50 mm × 0.3 mm）を準備した。この金属板の表面粗さ Ra は 0.2 μm であった。実施例 1 に記載したのと同じ方法を用いて、金属板の表面に絶縁膜を形成した。なお、分散液の液温は 30℃に設定し、この分散液に、金属板を 60 秒間浸漬させて、引き上げ速度 0.3 m/分で分散液中から金属板を引き上げた。この後、実施例 1 と同じ条件で乾燥させて厚さ 0.5 μm の絶縁膜を形成し、さらに焼成を行った。焼成工程の条件も実施例 1 と同様とした。

以上により、膜厚  $0.4 \mu\text{m}$  の絶縁膜を得た。絶縁膜中のアルミナの含有量は  $72$  質量%であった。

(実施例 4)

以下に説明する方法により、実施例 4 の基板を作製した。

5      針状アルミナ粒子（長軸  $120 \text{ nm}$ 、アスペクト比  $10$ ）およびシリカ粒子（球状粒子、平均粒径  $30 \text{ nm}$ ）の合計濃度が  $5$  質量%である水溶液を準備した。この水溶液に酢酸を添加して  $\text{pH}$  を  $4.7$  に調整し、分散液を調製した。なお、針状アルミナ粒子とシリカ粒子との質量比率は、 $7:3$  とした。

10      実施例 3 と同じ金属板を準備した。実施例 1 に記載したのと同じ方法を用いて、金属板の表面に絶縁膜を形成した。なお、分散液の液温は  $30^\circ\text{C}$  に設定し、この分散液に、金属板を  $60$  秒間浸漬させて、引き上げ速度  $0.3 \text{ m/分}$  で分散液中から金属板を引き上げた。この後、実施例 1 と同じ条件で乾燥させて厚さ  $1.0 \mu\text{m}$  の絶縁膜  
15      を形成し、さらに焼成を行った。焼成工程の条件も実施例 1 と同様とした。

以上により、膜厚  $0.8 \mu\text{m}$  の絶縁膜を得た。絶縁膜中のアルミナの含有量は  $74$  質量%であった。

(実施例 5)

20      針状アルミナ粒子として、アスペクト比が  $5$  のものを用いた以外は実施例 1 と同様の方法および条件で、実施例 5 の基板を作製した。絶縁膜の厚さは  $1.0 \mu\text{m}$  であった。絶縁膜中の針状アルミナ粒子の含有率は  $32$  質量%であった。

(実施例 6)

シリカ粒子として、平均粒径 90 nm の球状粒子を用いた以外は実施例 1 と同様の方法および条件で、実施例 6 の基板を作製した。絶縁膜の厚さは 1.2  $\mu$ m であった。絶縁膜中の針状アルミナ粒子の含有率は 30 質量% であった。

5           (実施例 7)

分散液として、針状アルミナ粒子とシリカ粒子との質量比率が 85 : 15 のものを用いた以外は実施例 2 と同様の方法および条件で、実施例 7 の基板を作製した。絶縁膜の厚さは 0.8  $\mu$ m であった。絶縁膜中の針状アルミナ粒子の含有率は 88 質量% であった。

10          (実施例 8)

針状アルミナ粒子として、長軸が 350 nm のものを用いた以外は、実施例 2 と同様の方法および条件で、実施例 8 の基板を作製した。絶縁膜の厚さは 0.7  $\mu$ m であった。絶縁膜中の針状アルミナ粒子の含有率は 12 質量% であった。

15          (比較例 1)

以下に説明する方法により、比較例 1 の基板を作製した。

絶縁膜の材料に針状アルミナ粒子を用いず、シリカ粒子（球状粒子、平均粒径 20 nm）のみを用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法および条件で基板を作製した。絶縁膜の膜厚は 0.4  $\mu$ m であった。

20

(比較例 2)

比較例 2 では、比較例 1 の基板の製造方法において、乾燥工程の後に、再度塗布工程を行って基板を作製した。絶縁膜の膜厚は 0.8  $\mu$ m であった。

(比較例 3)

以下に説明する方法により、比較例 3 の基板を作製した。

実施例 3 で説明した絶縁膜の材料において、針状アルミナ粒子に代えて粒状アルミナ粒子（球状粒子、平均粒径 80 nm）を用いたこと以外は、実施例 3 と同様の方法および条件で基板を作製した。絶縁膜の膜厚は 0.4  $\mu$ m であった。

(評価)

実施例および比較例の基板を評価するために、それぞれの基板を用いて、90° 曲げ試験、ピンホール試験および SEM 観察を行った。

90° 曲げ試験では、得られた基板の中央部分に負荷を加えて 90° 折り曲げ、金属板表面上の絶縁膜が剥離するか否かを評価した。90° 曲げ試験は同一サンプルに対して 3 回行った。

ピンホール試験では、金属板表面上の絶縁膜について JIS-H-8617 による耐食性試験（フェロキシル試験）を行った後、絶縁膜上の所定の位置（5 mm 間隔で、10箇所測定）にテストのテスト棒を当てて電気抵抗を測定した。200  $\Omega$  超である場合、導通なしと判断し、絶縁膜にピンホールが形成されていない、すなわち、耐食性および絶縁性に優れていると評価した。一方、200  $\Omega$  以下である場合、導通していると判断し、絶縁膜にピンホールが形成されていると評価した。

絶縁膜の表面を SEM 観察した結果、アルミナ粒子およびシリカ粒子が絶縁膜のほぼ全面に分散しており、かつ、アルミナ粒子およ

びシリカ粒子によって、隙間の少ない緻密な微細構造が形成されている場合、絶縁膜は金属板を均一に被膜していると評価した。

(結果)

5 実施例 1 ～ 8 および比較例 1 ～ 3 の 90° 曲げ試験、ピンホール試験および SEM 観察の結果ならびに総合評価を下記の表 1 に示す。  
なお、総合評価は、曲げ試験、ピンホール試験および SEM 観察の  
全てにおいて良好な結果が得られた場合、すなわち、90° 曲げ試験により絶縁膜の剥離が無く、かつ、ピンホール試験により実質的に導通が無く、かつ、SEM 観察により金属板表面上に絶縁膜がほ  
10 ぼ均一に被膜されていると評価した場合、○であり、これ以外の場合には×である。さらに完全に導通が無く、且つ、SEM 観察により金属板表面上の絶縁膜に凝集部および空隙部が認められない場合を◎とした。

[表 1]

	曲げ試験	ピンホール試験	S E M 観察	総合評価
実施例 1	剥離なし	導通なし	被膜均一	◎
実施例 2	剥離なし	導通なし	被膜均一	◎
実施例 3	剥離なし	導通なし	被膜均一	◎
実施例 4	剥離なし	導通なし	被膜均一	◎
実施例 5	剥離なし	導通なし	被膜均一 (一部に針状アルミナの凝集部)	○
実施例 6	剥離なし	導通なし	被膜均一 (一部に小さな空隙部)	○
実施例 7	一部に小さな剥離有り	導通なし (一部に僅かな導電部)	被膜均一 (一部に針状アルミナの凝集部)	○
実施例 8	一部に小さな剥離有り	導通なし (一部に僅かな導電部)	被膜均一 (一部に小さな空隙部)	○
比較例 1	剥離あり	導通あり	空隙が観察され、被膜不十分	×
比較例 2	剥離あり	導通あり	空隙が観察され、被膜不十分	×
比較例 3	剥離あり	導通あり	空隙が観察され、被膜不十分	×

表 1 より、実施例 1 ～ 8 の基板のように針状アルミナ粒子とシリカ粒子との組み合わせを用いて形成された絶縁膜は、金属板から剥離しにくく、耐食性および絶縁性に優れている（絶縁性およびその他の物理的特性に優れている）ことが分かった。さらに、S E M 観

察により、絶縁膜が金属板表面を均一に被膜していることが分かった。

これに対して、比較例 1 のようにシリカ粒子のみを用いて形成された絶縁膜、または比較例 3 のように粒状アルミナ粒子とシリカ粒子との組み合わせを用いて形成された絶縁膜では、絶縁性およびその他の物理的特性が劣っていることが分かった。さらに、SEM 観察により、粒状粒子の間に空隙が形成されているのが観察された。また、比較例 2 のようにシリカ粒子のみを用いて形成された膜厚の大きい絶縁膜でも、物理的特性を高くできず、粒状粒子の間の空隙が形成されるのを抑制できないことが分かった。

上記の結果より、粒状粒子のみでは、隙間の少ない緻密な微細構造を形成できず、所望の絶縁性およびその他の物理的特性を有する絶縁膜が得られないのに対して、針状アルミナ粒子と粒状粒子との組み合わせを用いて絶縁膜を形成すれば、針状アルミナ粒子および粒状粒子を絶縁膜のほぼ全面に分散させ、かつ、針状アルミナ粒子および粒状粒子によって隙間の少ない緻密な微細構造を形成できることが分かった。また、この針状アルミナ粒子および粒状粒子によって形成される微細な構造により、絶縁膜の絶縁性およびその他の物理的特性を高くできることが分かった。また、粒状粒子のみで絶縁膜を形成した場合、絶縁膜の膜厚を大きくしても、隙間の少ない緻密な微細構造を形成できず、所望の物理的特性を有する絶縁膜が得られないことが分かった。

また、実施例 1 と実施例 5 との比較から、針状アルミナ粒子のアスペクト比はある程度大きい（アスペクト比 5 超である）ことが好

ましいことがわかる。実施例 1 と実施例 6 との比較から、球状粒子の平均粒径は大き過ぎない（90 nm 未満である）ことが好ましいことがわかる。さらに、実施例 2 と実施例 7 との比較から、針状アルミナ粒子が多過ぎない（88 質量% 未満である）ことが好ましいことがわかる。また、実施例 2 と実施例 8 との比較から、針状アルミナ粒子の長軸は長過ぎない（350 nm 未満である）ことが好ましいことがわかる。

（実施例 9）

針状アルミナ粒子の長軸とアスペクト比とを変化させて、4 種類のサンプル（サンプル 1 ～ 4）を作製し、90° 曲げ試験、ピンホール試験および SEM 観察を行った。90° 曲げ試験、ピンホール試験および SEM 観察の詳細は、上述した通りである。

この 4 種類のサンプルはいずれも、絶縁膜の材料として針状アルミナ粒子とシリカ粒子とを含む。シリカ粒子には平均粒径 30 nm の球状粒子を用い、絶縁膜における針状アルミナ粒子とシリカ粒子との含有量の質量比率は 7 : 3 となるように設定した。また、ベース基板の金属板には、50 mm × 50 mm × 0.2 mm の鉄板を用い、鉄板の表面に膜厚 0.4 μm の絶縁膜を形成した。

実施例 9 の曲げ試験、ピンホール試験および SEM 観察の結果ならびに総合評価を下記の表 2 に示す。

〔表 2 〕

サンプル番号	針状アルミナ粒子の長軸の長さ (nm)	針状アルミナ粒子のアスペクト比	ピンホール試験	S E M 観察	総合評価
1	5 0 0	1 0	導通あり	アルミナ粒子とシリカ粒子とが互いに分離し、被膜不十分	×
2	4 0 0	6	導通あり	アルミナ粒子とシリカ粒子とが互いに分離し、被膜不十分	×
3	3 0 0	1 0	導通なし	被膜均一	○
4	1 0 0	1 0	導通なし	被膜均一	○

表 2 より、針状アルミナ粒子の長軸サイズおよびアスペクト比が、絶縁膜内に形成される微細構造の形態および絶縁膜の物理的特性に影響を与えることが分かった。

針状アルミナ粒子の長軸の長さが 3 0 0 nm を超える絶縁膜（サンプル 1 および 2）は、物理的特性が低いことが分かった。また、S E M 観察により、サンプル 1 および 2 の絶縁膜では、針状アルミナ粒子とシリカ粒子とが互いに分離して、針状アルミナ粒子が凝集した領域と、シリカ粒子が凝集した領域とが形成されていることが分かった。

これに対して、針状アルミナ粒子の長軸の長さが 3 0 0 nm 以下の絶縁膜（サンプル 3 および 4）は、絶縁性およびその他の物理的特性が高いことが分かった。また、S E M 観察により、絶縁膜が金属板表面を均一に被膜していることが分かった。

なお、特に詳細な結果は示さないが、針状アルミナ粒子のアスペクト比も、絶縁膜内に形成される微細構造の形態および絶縁膜の物理的特性に影響を与えることが分かった。針状アルミナ粒子のアスペクト比が小さいとアルミナ粒子の形状が球状に近付くので、隙間の少ない緻密な微細構造を形成できない。

上記の結果より、針状アルミナ粒子の長軸サイズおよびアスペクト比を適宜調整することにより、アルミナ粒子およびシリカ粒子を絶縁膜のほぼ全面に均一に分散させ、かつ、アルミナ粒子およびシリカ粒子によって隙間の少ない緻密な微細構造を形成できることが分かった。また、このアルミナ粒子およびシリカ粒子によって形成される微細な構造により、絶縁膜の絶縁性およびその他の物理的特性を高くできることが分かった。

#### (実施例 10)

本実施例では、本発明の基板の耐熱性の評価を行うために、4種類のサンプル（サンプル 5～8）を作製した。絶縁膜の焼成温度、または膜厚を変化させて上記 4 種類のサンプルを作製した。この 4 種類のサンプルはいずれも、絶縁膜の材料として針状アルミナ粒子とシリカ粒子とを含む。シリカ粒子には平均粒径 30 nm の球状粒子を用い、針状アルミナ粒子には長軸のサイズ 100 nm、アスペクト比 10 のものを用いた。絶縁膜における針状アルミナ粒子とシリカ粒子との含有量の質量比率は 7 : 3 となるように設定した。また、ベース基板の金属板には、50 mm × 50 mm × 0.099 mm の Fe と Ni との合金で形成された金属板を用いた。

上記４種類のサンプルを 900℃に 10 分間加熱した後、90°曲げ試験およびピンホール試験を行った。

実施例 6 の曲げ試験、ピンホール試験および SEM 観察の結果、ならびに総合評価を表 3 に示す。

5            [表 3]

サンプル 番号	焼成温度 (℃)	絶縁膜の 膜厚 ( $\mu$ m)	曲げ試験	ピンホール 試験	SEM 観察	総合 評価
5	500	0.5	剥離なし	導通なし	被膜均一	○
6	600	0.5	剥離なし	導通なし	被膜均一	○
7	600	0.7	剥離なし	導通なし	被膜均一	○
8	750	0.7	剥離なし	導通なし	被膜均一	○

表 3 より、実施例 10 のサンプル 5～8 の基板は、900℃に加熱した後も、高い物理的特性が得られることが分かった。また、900℃に加熱した後も、SEM 観察により、絶縁膜が金属板表面を均一に被膜していることが分かった。

このことから、実施例 10 の基板は、900℃以上の耐熱性を有することが分かった。

### 産業上の利用可能性

15            本発明の基板は、様々な電子機器の配線基板に用いられる。本発明の基板は、絶縁性や耐熱性などの物理的特性に優れるので、例えば自動車の制御用基板に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 金属板と、

5 前記金属板の表面上に形成された、針状アルミナ粒子および粒状粒子を含む絶縁膜とを有する、基板。

2. 前記粒状粒子は、シリカ粒子、MgO粒子、およびTiO<sub>2</sub>粒子のうちの少なくとも1つを含む、請求項1に記載の基板。

10 3. 前記粒状粒子はシリカ粒子を含む、請求項2に記載の基板。

4. 前記針状アルミナ粒子のアスペクト比は6以上15以下の範囲にある、請求項1から3のいずれかに記載の基板。

15 5. 前記針状アルミナ粒子の長軸は70nm以上300nm以下の範囲にある、請求項4に記載の基板。

6. 前記粒状粒子の平均粒径は5nm以上80nm以下の範囲にある、請求項1から5のいずれかに記載の基板。

20

7. 前記絶縁膜は、前記針状アルミナ粒子を0.3質量%以上80質量%以下含む、請求項1から6のいずれかに記載の基板。

8. 前記絶縁膜の厚さは、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3.5\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある、請求項1から7のいずれかに記載の基板。

5 9. 前記絶縁膜の表面粗さは、 $0.3\mu\text{m}$ 以下である、請求項1から8のいずれかに記載の基板。

10 10. 前記金属板は、Cu、Fe-Ni-Cr合金、Fe-Cr合金、Fe-Ni合金、Fe、または、Alで形成されている、請求項1から9のいずれかに記載の基板。

11. 前記金属板は、 $0.05\text{mm}$ 以上 $0.5\text{mm}$ 以下の範囲の厚さを有する、請求項1から10のいずれかに記載の基板。

15 12. 請求項1から11のいずれかに記載の基板と、  
前記基板の前記絶縁膜の表面上に形成された配線パターンとを備える、配線基板。

20 13. 針状アルミナ粒子および粒状粒子を含む分散液を調製する工程と、  
金属板に前記分散液を付与する工程と、  
前記分散液が付与された前記金属板を乾燥させる工程と、  
前記乾燥工程の後に、前記金属板を焼成することによって、前記金属板の表面上に絶縁膜を得る工程とを包含する基板の製造方法。

1 4 . 前記分散液を付与する工程は塗布法によって行われる、  
請求項 1 3 に記載の基板の製造方法。

5 1 5 . 前記分散液の P H は 3 . 5 以上 5 . 5 以下の範囲に調整  
されている、請求項 1 3 または 1 4 に記載の基板の製造方法。

1 6 . 前記分散液は、蟻酸および酢酸、これらの塩、ならびに  
アンモニアのうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 5 に記載の基  
板の製造方法。

10

1 7 . 前記分散液において、前記針状アルミナ粒子および前記  
粒状粒子の合計の濃度は、2 質量% 以上から 6 質量% 以下の範囲に  
ある、請求項 1 3 から 1 6 のいずれかに記載の基板の製造方法。

15

1 8 . 前記粒状粒子はシリカ粒子を含む、請求項 1 3 から 1 7  
のいずれかに記載の基板の製造方法。

20

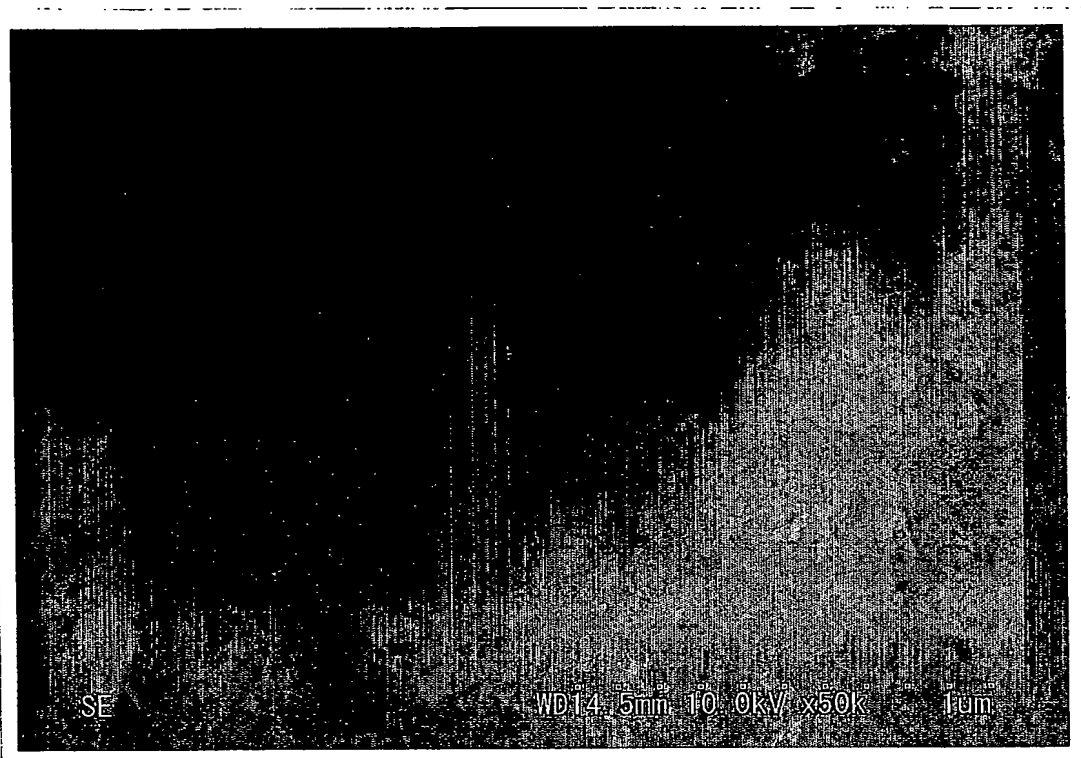
1 9 . 前記針状アルミナ粒子のアスペクト比は 6 以上 1 5 以下  
の範囲にある、請求項 1 3 から 1 8 のいずれかに記載の基板の製造  
方法。

2 0 . 前記粒状粒子の平均粒径は 5 n m 以上 8 0 n m 以下の範  
囲にある、請求項 1 3 から 1 9 のいずれかに記載の基板の製造方法。

21. 前記絶縁膜は、前記針状アルミナ粒子を0.3質量%以上80質量%以下含む、請求項13から20のいずれかに記載の基板の製造方法。

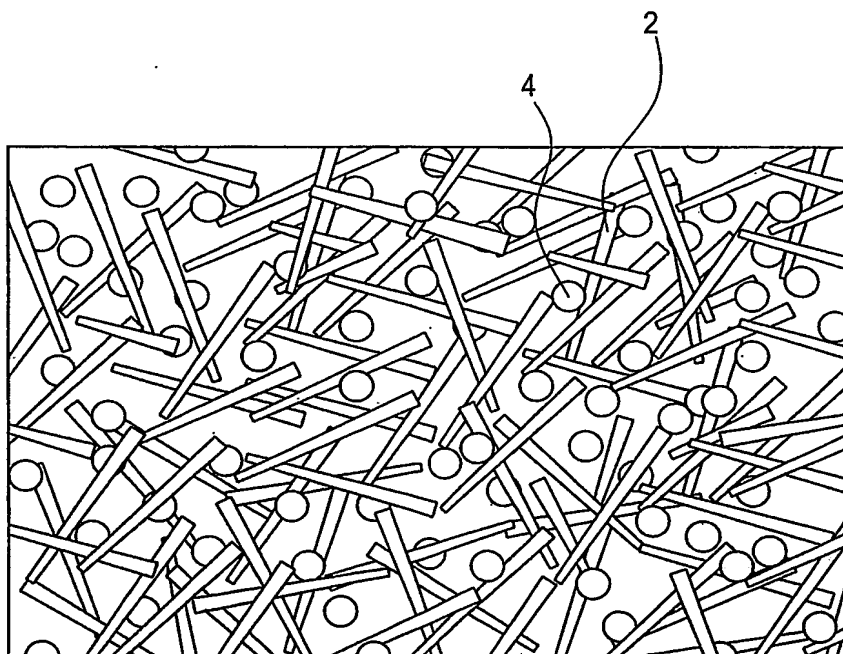
1

(a)



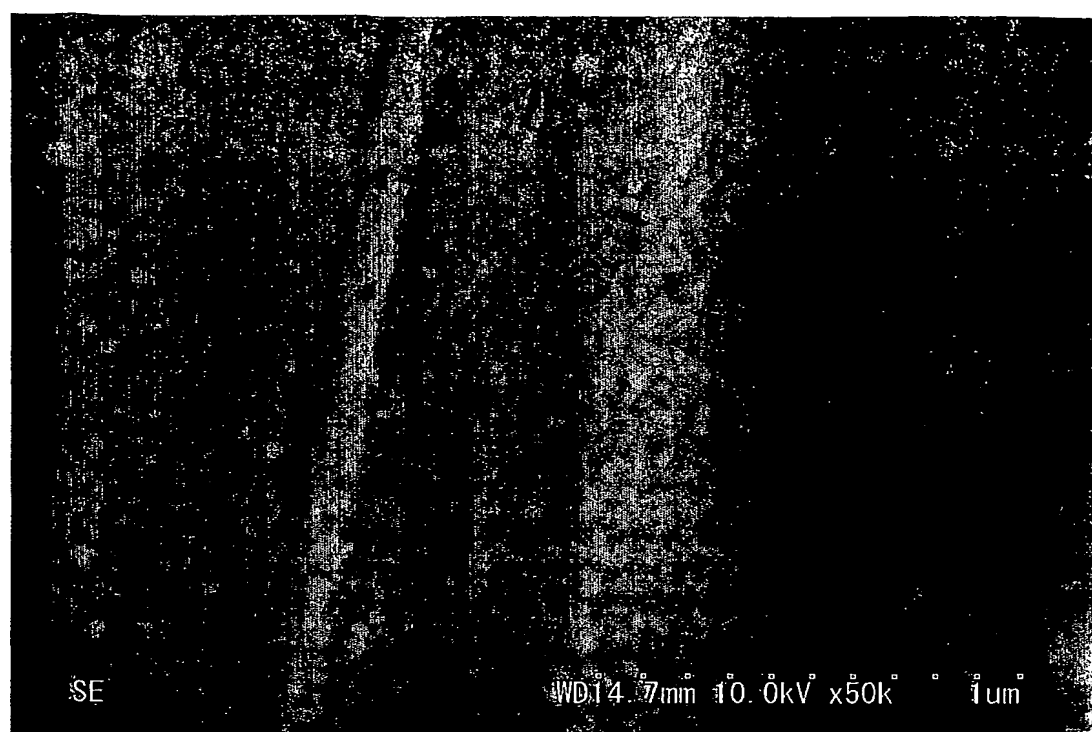
1  $\mu\text{m}$

(b)



0.1  $\mu\text{m}$

図2



1  $\mu$ m

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015108

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H05K1/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H05K1/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-050460 A (Mitsubishi Electric Corp.), 21 February, 1995 (21.02.95), Full text; Fig. 2 & US 5567917 A	1, 7, 10, 12 2-6, 8-9, 11, 13-21
Y	JP 8-204301 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 August, 1996 (09.08.96), Full text; table 1 (Family: none)	2-3, 18
Y	JP 8-083963 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 March, 1996 (26.03.96), Full text (Family: none)	13-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 January, 2005 (07.01.05)

Date of mailing of the international search report  
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/015108

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-167822 A (Kyocera Corp.), 23 June, 1998 (23.06.98), Par No. [0011] (Family: none)	4, 19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H05K1/05

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H05K1/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
日本国実用新案登録公報 1996-2005年  
日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-050460 A (三菱電機株式会社) 1995. 02. 21, 全文, 図2	1, 7, 10, 12
Y	& US 5567917 A	2-6, 8-9, 11, 13-21
Y	JP 8-204301 A (電気化学工業株式会社) 1996. 08. 09, 全文, 表1 (ファミリーなし)	2-3, 18
Y	JP 8-083963 A (日立化成工業株式会社) 1996. 03. 26, 全文, (ファミリーなし)	13-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 01. 2005

国際調査報告の発送日

25. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長屋 陽二郎

3S

8811

電話番号 03-3581-1101 内線 6232

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-167822 A (京セラ株式会社) 1998. 06. 23, 【0011】段落, (ファミリーなし)	4, 19